

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. Juli 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/055649 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C11D 17/00 RYBINSKI, Wolfgang [DE/DE]; Leinenweberweg 12, 40593 Düsseldorf (DE). NICKEL, Dieter [DE/DE]; Donaustrasse 21, 40699 Erkrath (DE). DREJA, Michael [DE/DE]; Weyertal 106, 50931 Köln (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14782
- (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Dezember 2001 (14.12.2001) (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) Angaben zur Priorität: 101 00 689.6 9. Januar 2001 (09.01.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE). Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRUPP, Ute [DE/DE]; Eduard-Lucas-Strasse 26a, 45131 Essen (DE). VON

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/055649 A1

(54) Title: MICRO-CAPSULES CONTAINING WASHING AND CLEANING SUBSTANCES

(54) Bezeichnung: WASCH- UND REINIGUNGSAKTIVE SUBSTANZEN ENTHALTENDE MIKROKAPSELN

(57) Abstract: A method for the production of micro-capsules containing washing and/or cleaning substances with semi-permeable capsule shells (membranes) by means of complexing suitable polyelectrolytes is disclosed. Microcapsules produced thus are suitable, for example, for application in washing and cleaning agents.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von wasch- und/oder reinigungsaktive Substanzen enthaltenden Mikrokapseln mit semipermeabler Kapselhülle (Membran) durch Komplexierung geeigneter Polyelektrolyte. Die auf diese Weise hergestellten Mikrokapseln eignen sich beispielsweise zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln.

## **"Wasch- und reinigungsaktive Substanzen enthaltende Mikrokapseln"**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasch- und/oder reinigungsaktive Substanzen enthaltenden Mikrokapseln mit semipermeabler Kapselhülle (Membran) durch Komplexierung geeigneter Polyelektrolyte sowie die auf diese Weise hergestellten wasch- und reinigungsaktive Substanzen enthaltenden Mikrokapseln und deren Verwendung, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln, Kosmetikprodukten und Produkten der Körperpflege.

Neben Tensiden enthalten Wasch- und Reinigungsmittel zusätzliche wasch- und reinigungsaktive Wirk- und Hilfsstoffe, die in die Formulierung eingearbeitet werden. Nicht selten ergeben sich jedoch als Folge der chemischen Eigenschaften der Wirkstoffe Probleme in der Formulierung. Negative Wechselwirkungen können insbesondere sein: Destabilisierung von Emulsionen (z. B. BAC in Weichspülern), Zersetzung der Wirkstoffe bei längerer Lagerung (z. B. aminofunktionelle Silikonöle in sauren Reinigern), allgemeine Unverträglichkeit einzelner Inhaltsstoffe (z. B. Komplexbildung von QAVs mit Aniontensiden).

Mikrokapseln bzw. -partikel werden insbesondere in der Pharmazie eingesetzt, z. B. zur Stabilitätserhöhung der Wirkstoffe, zur Geschmacksüberdeckung, zur gezielten organspezifischen Wirkstoffabgabe und auch zur Vermeidung von Unverträglichkeiten mit anderen Hilfs- und Wirkstoffen. Darüber hinaus finden Mikrokapseln in der Klebstofftechnologie Anwendung. Bekannt sind außerdem auch Duftstoffkapseln mit Gelatine als Wandmaterial, aus denen durch mechanische Zerstörung Parfümöle freigesetzt werden. Allgemein handelt es sich bei diesen Mikrokapseln um Teilchen mit Durchmessern  $\leq 1$  mm.

Außer "echten" Mikrokapseln, die eine Hülle/Kern-Struktur besitzen, gibt es kugelförmige Trägerpartikel z. B. aus Alginat, Gelatine oder Polyvinylalkohol (PVAI), in die ein Wirkstoff, lebende Zellen oder Enzyme eingebettet werden können. Diese Kapseln können z. B. durch eine Vertropfungsverfahren hergestellt werden, wobei

zur Erhöhung der mechanischen Stabilität das Trägermaterial physikalisch oder chemisch quervernetzt wird.

Mechanische Zerstörung ist der häufigste Freisetzungsmechanismus für Inhaltsstoffe aus Kapseln bei nichtpharmazeutischen Anwendungen (z. B. wenn eine Schraube in ein Gewinde gedreht wird, auf das zuvor ein Klebstoff aufgetragen wurde, der verkapselte Komponenten enthält). Die dazu benötigten Kräfte sind groß. Solche Kräfte treten bei dem Gebrauch von Wasch- und Reinigungsmitteln jedoch nicht zuverlässig auf, so daß derartige Kapselsysteme für diese Anwendungen ungeeignet sind.

In kosmetischen Produkten, z. B. Shampoos, werden Makrokugeln aus Gelatine oder Alginat, die mit einem hydrophoben Wirkstoff beladen sind, eingesetzt. Da das Trägermaterial unter den Anwendungsbedingungen nicht löslich ist, erfolgt auch hier die Freisetzung des Wirkstoffs durch mechanische Zerstörung der Kapseln. Die dazu aufzuwendenden Kräfte müssen jedoch verhältnismäßig hoch sein, und häufig bleiben auch unerwünschte Rückstände zurück.

Herkömmliche Makrokugeln aus Alginat, die durch Komplexbildung mit Calciumionen hergestellt werden, besitzen außerdem den Nachteil, daß sie in Zusammensetzungen, die einen Komplexbildner enthalten, nicht einsetzbar sind, da der Komplexbildner auf Dauer zur Auflösung der Kapseln führt. Diese Einschränkung betrifft insbesondere Flüssigwaschmittel.

Die EP 0 782 853 A2 bzw. die entsprechende DE 195 19 804 A1 beschreiben bioaktive Kapseln mit veränderlicher Hülle, insbesondere zum Einsatz in lebendem Gewebe oder bei biotechnologischen Anwendungen, mit einem lebenden Zellen und/oder Enzyme enthaltenden Kern und einer Hülle, die aus mehreren, den Kern jeweils vollständig umschließenden Einzelschichten aufgebaut ist, die aus einem porösen Netzwerk miteinander verflochtener Makromoleküle bestehen, wobei mindestens eine der Schichten aus einem Material besteht, das als Funktion einer Ionenkonzentration und/oder physikalischer Größen und/oder durch Reagenzien die Struktur verändert oder auflöst.

Die WO 99/02252 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung hochfester Kapseln, die einen Kern aus einem polyanionischen Polysaccharid aufweisen, der mit einer polykationischen Polysaccharidmembran ummantelt ist. Die dort beschriebenen Kapseln finden insbesondere auf dem Gebiet der Pharmazie, aber auch auf dem Gebiet der Katalyse, der Biologie, der Pestizide und Herbizide, der Landwirtschaft, der Kosmetik und der Lebensmittelindustrie Anwendung.

Die US-A-4 352 883 beschreibt ein Verfahren zur Verkapselung von lebendem Gewebe, einzelnen Zellen, Hormonen, Enzymen oder Antikörpern in einer semipermeablen Membran, die gegenüber kleinen Molekülen durchlässig ist, aber gegenüber potentiell schädlichen großen Molekülen undurchlässig ist. Die semipermeable Membran wird dabei auf diskrete, ihre Form beibehaltenden temporäre Kapseln bzw. Geltröpfchen aufgebracht, wobei das Gel anschließend wieder verflüssigt wird.

Die US-A-4 690 682 beschreibt ein Dosiersystem zur kontrollierten Freisetzung von Substanzen mit im wesentlich konstanter Abgabemenge. Es handelt sich hierbei um Kapseln mit semipermeabler Membran, die ein freizusetzendes Material in verkapselter Form enthalten. Über die Porengröße der Membranen soll die Freisetzungsgenetik gesteuert werden können.

Die WO 91/15196 beschreibt ein osmotisches Dosiersystem für pharmazeutische Wirkstoffe, welches aus einer äußeren semipermeablen Membran, einer osmotisch aktiven Mittelschicht und einer inneren Kapsel besteht, die eine flüssige Formulierung mit dem pharmazeutisch aktiven Wirkstoff umfaßt.

Die DE 197 12 978 A1 beschreibt Chitosanmikrosphären, die man dadurch erhält, daß man Chitosane und/oder Chitosanderivate mit Ölkörpern vermischt und die Mischung anschließend in alkalisch eingestellte Tensidlösungen einbringt, so daß mit Ölkörpern gefüllte Mikrokapseln entstehen. Auf diese Weise lassen sich lipophile Phasen verkapseln und können dann als Wirkstoffdepots in tensidhaltige Formulierungen eingearbeitet werden.

Die WO 00/46337 beschreibt eine flüssige Reinigungszusammensetzung, die mehr als 5 Gew.-% eines Tensids und mehr als 10 Gew.-% eines verkapselten Aktivstoffs sowie ein vernetztes anionisches Gummimaterial umfaßt. Der Aktivstoff ist insbesondere ein Duftstoff.

Die EP 0 280 155 B1 beschreibt die Mikroverkapselung von biologisch aktivem Material durch Erzeugung einer semipermeablen Membran, die aus einer biokompatiblen, nichttoxischen Polysäure und einer Polybase besteht, wobei die Polybase aus einem speziellen Polymer mit speziellen, definierten, wiederkehrenden Monomereinheiten gebildet wird.

*Denkbas et al.*, "Chitosan Microspheres and Sponges: Preparation and Characterization" in Journal of Applied Polymer Science, Band 76, Seiten 1637-1643 (2000) beschreiben Studien über die Bildung von Chitosanmikrokapseln und -netzwerken für verschiedene biomedizinische Anwendungen. Dabei werden in einem Suspensionsmedium, das Chitosan, Essigsäure, einen Emulgator und einen Vernetzer, nämlich Glutaraldehyd, enthält, Chitosanmikrokapseln und -netzwerke gebildet.

*Bartkowiak et al.*, "Alginate-Oligochitosan Microcapsules: A Mechanistic Study Relating Membrane and Capsule Properties to Reaction Conditions" in Chem. Mater. **1999**, *11*, Seiten 2486-2492 untersuchen den Mechanismus der Herstellung von Mikrokapseln durch Polyelektrolytkomplexierungsreaktionen zwischen entgegengesetzt geladenen Polysacchariden, von denen eines ein Oligomer ist. Die Ionenstärke und der pH-Wert der bei der Kapselbildung verwendeten Lösung beeinflussen die Struktur der Membran. Die Untersuchungen werden an einem Alginat-Oligochitosan-System durchgeführt.

*Bergbreiter*, "Selbstorganisierte, semipermeable Kapseln mit Durchmessern im Sub-Mikrometerbereich" in Angew. Chem. **1999**, *111*, Nr. 19, Seiten 3044-3046 beschreibt die Selbstorganisation von Ionen zur Ausbildung semipermeabler Kapseln für das Design neuer Materialien, die für Fragen der Katalyse, des

Sensordesigns, der Biochemie und der Materialwissenschaften von Relevanz sein sollen.

*Yamamoto et al.*, "Polyion complex fiber and capsule formed by self-assembly of chitosan and gellan at solution interfaces" in *Macromol. Chem. Phys.* **201**, Nr. 1, Seiten 84-92 beschreiben die Bildung polyionischer Komplexe (PIC) durch Reaktion eines Polyelektrolyten mit einem entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten in wäßriger Lösung. Für einen sicheren Einschluß des verkapselten Materials empfehlen die Autoren eine nachfolgende Beschichtung der Mikrokapsel mit einem anderen Polymer.

*Dautzenberg et al.*, "Polyelectrolyt complex formation at the interface of solutions" in *Progr. Colloid. Polym. Sci.* (1996) 101: Seiten 149-156, Steinkopff-Verlag, untersuchen die Kinetik der Reaktion zwischen entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten an der Grenzfläche ihrer wäßrigen Lösungen, wobei sich auf diese Weise Mikrokapselmembranen ausbilden, die aus den Reaktionskomponenten Natriumcellulosesulfat und Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) gebildet werden. Die Autoren untersuchen die Kinetik der Membranbildung.

*Kokufuta*, "Polyelektrolyt-coated microcapsules and their potential applications to biotechnology" in *Bioseparation 7*: Seiten 241-252 (1999) beschreiben polyelektrolytbeschichtete Mikrokapseln, die durch Adsorption von Polyionen auf Mikrokapseloberflächen in wäßrigen Lösung unter geeigneten pH-Werten und ionischen Bedingungen hergestellt werden können. Die Autoren untersuchen die pH-Wert-abhängige Steuerung der Permeabilität der Kapselwandungen in Abhängigkeit von Veränderungen der adsorbierten Polyionenschicht.

Im zuvor diskutierten Stand der Technik sind bislang keine geeigneten Kapselsysteme beschrieben worden, die sich ohne weiteres auch in Wasch- und Reinigungsmitteln einsetzen lassen.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Kapselsystem bereitzustellen, welches eine umfangreiche Anwendungsbreite ermöglicht. Ein

solches System sollte insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise Flüssigwasch- und -reinigungsmitteln, Weichspülern und Wäschennachbehandlungsmitteln, aber auch in anderen Produkten, wie Kosmetikprodukten und Produkten der Körperpflege, einsetzbar sein. Insbesondere soll ein solches Kapselsystem eine relativ große Lagerstabilität auch in wasserhaltigen Produkten besitzen, aber dennoch eine schnelle, leicht induzierbare Freisetzung der Inhaltsstoffe bei der Anwendung ermöglichen und nach der Anwendung rückstandslos auflösbar bzw. entfernbar sein.

Die Anmelderin hat nun überraschenderweise herausgefunden, daß die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe durch ein Kapselsystem, das sich aufgrund osmotischer Effekte öffnet, gelöst werden. Das wird dadurch realisiert, daß man Kapseln mit einer semipermeablen Polymermembran ausrüstet, die für kleine Moleküle wie Lösungsmittel- und Wassermoleküle durchlässig ist, aber für die verkapselten Inhaltsstoffe (z. B. Enzyme) undurchlässig oder im wesentlichen undurchlässig ist, d. h. zumindest von den verkapselten Inhaltsstoffe erheblich langsamer als von den Lösungsmittel- und Wassermolekülen passiert wird. Wird die Konzentration der in den Kapseln gelösten Stoffe an die Konzentration der Stoffe des umgebenden Mediums (z. B. FWM) angepaßt, sind die Kapseln stabil. Ändern sich die Konzentrationen in der kontinuierlichen Phase, z. B. durch Verdünnung mit Wasser, entsteht ein hoher osmotische Druck in den Kapseln, der sie zum Platzen oder Quellen und damit zur Freisetzung der Inhaltsstoffe bringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung wasch- und/oder reinigungsaktive Substanzen enthaltender Mikrokapseln mit semipermeabler Kapselhülle (Membran), welches gekennzeichnet ist durch eine in wäßriger Lösung oder Dispersion durchgeführte in-situ-Komplexierung geeigneter Polyelektrolyte oder Polyelektrolytengemische in Gegenwart

- mindestens einer wasch- und/oder reinigungsaktiven Substanz,
- gegebenenfalls mindestens eines weiteren Inhaltsstoffes und
- gegebenenfalls mindestens eines matrixbildendes Materials,

so daß eine die komplexierten Polyelektrolyten(gemische) umfassende semipermeable Kapselhülle (Membran) ausgebildet wird, welche die wasch-



und/oder reinigungsaktiven Substanz, den gegebenenfalls vorhandenen weiteren Inhaltsstoff und das gegebenenfalls vorhandene matrixbildende Material vollständig umschließt.

Der Komplektierungsreaktion kann sich, gegebenenfalls nach einem Aushärtungsschritt, eine Abtrennung der Mikrokapseln anschließen. Zur Anwendung kommen dabei an sich bekannte, dem Fachmann geläufige Methoden, wie insbesondere Filtration, Gefriertrocknung (Lyophilisation) oder Sprühtrocknung, vorzugsweise Filtration. Hierbei sollten keine allzu großen Scherkräfte auf die Mikrokapseln ausgeübt werden, damit diese nicht beschädigt werden.

Dem gegebenenfalls durchgeführten Abtrennschritt kann sich dann gegebenenfalls ein Verfahrensschritt anschließen, bei dem mindestens eine weitere semipermeable Membranschicht auf die zuvor erzeugte, innere semipermeable Kapselhülle aufgebracht wird, wobei die zusätzliche(n) Membranschichten aus identischem oder verschiedenem Material wie die innerste Kapselhülle aufgebaut sein können. Auf diese Weise entstehen Mikrokapseln mit mehrschichtig aufgebauter semipermeabler Kapselhülle. Die Herstellung mehrschichtiger Hüllen kann beispielsweise durch wiederholtes Eintauchen in geeignete Polymerlösungen erfolgen.

Insbesondere umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Verfahrensschritte:

- Bereitstellung einer ersten Lösung oder Dispersion, die mindestens einen Polyelektrolyten, mindestens eine wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Inhaltsstoff enthält,
- Bereitstellung einer zweiten Lösung oder Dispersion, die mindestens einen entgegengesetzt geladenen Elektrolyten oder Polyelektrolyten oder mindestens ein entgegengesetzt geladenes Tensid oder ein Gemisch gleich- oder entgegengesetzt geladener Elektrolyte, Polyelektrolyte oder Tenside enthält,

- Komplexierung des Polyelektrolyten durch Vereinigen oder Inkontaktbringen der beiden Lösung n oder Suspensionen, insbesondere durch Vertropfen der einen Lösung oder Dispersion in die andere, vorzugsweise durch Vertropfen der ersten Lösung oder Dispersion in die zweite Lösung oder Dispersion, so daß sich eine semipermeable Kapselhülle (Membran) ausbildet, welche die einzuschließenden Inhaltsstoffe vollständig umgibt,
- gegebenenfalls Aushärtung der auf diese Weise gebildeten Kapselhülle (Membran) und schließlich
- gegebenenfalls Abtrennung der auf diese Weise erhaltenen Mikrokapseln und
- gegebenenfalls Aufbringen mindestens einer weiteren semipermeablen Membranschicht aus identischem oder verschiedenem Membranmaterial wie die innerste Kapselhülle, gegebenenfalls gefolgt von einem Abtrennschritt,

wobei die erste Lösung oder Dispersion außerdem gegebenenfalls mindestens ein matrixbildendes Material enthalten kann und die zweite Lösung oder Dispersion in diesem Fall gegebenenfalls außerdem mehrwertige Metallionen (z. B. Erdalkalimetallionen) enthalten kann. Solche mehrwertigen Metallionen können eine zusätzliche Vernetzung des matrixbildenden Materials bewirken.

Die Konzentrationen an den verschiedenen Ausgangsstoffen in der ersten und zweiten Lösung oder Dispersion können in weiten Bereichen variieren.

So kann beispielsweise die Konzentration an Polyelektrolyt in der ersten Lösung oder Dispersion 0.001 bis 100 g/l, insbesondere 0.01 bis 50 g/l, betragen. Die Konzentration an gegebenenfalls vorhandenem weiteren Inhaltsstoff (z. B. Salze wie NaCl) in der ersten Lösung oder Dispersion kann beispielsweise 0.1 bis 500 g/l, insbesondere 1 bis 500 g/l, betragen.

Die Konzentration an entgegengesetzt geladenem Elektrolyten oder Polyelektrolyten oder an entgegengesetzt geladenem Tensid oder an Gemisch gleich- oder entgegengesetzt gelagerter Elektrolyte, Polyelektrolyte oder Tenside kann beispielsweise gleichermaßen 0.001 - 100 g/l, insbesondere 0.01 - 50 g/l, betragen. Wird ein Gemisch gleich- oder entgegengesetzt geladener Elektrolyte, Polyelektrolyte oder Tenside in der zweiten Lösung oder Dispersion verwendet,

kann des Mischungsverhältnis gleich- oder entgegengesetzt gelagerter Substanzen beispielsweise zwischen 1:99 und 99:1, insbesondere zwischen 15:85 und 85:15, liegen.

Wenn das erfindungsgemäße Verfahren in Abwesenheit eines matrixbildenden Materials durchgeführt wird, entstehen kernlose Kapseln, d. h. Kapseln ohne Matrixkern, die mindestens eine wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz und gegebenenfalls mindestens einen weiteren Inhaltsstoff, umhüllt von der semipermeablen Membran, enthalten.

Wenn das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines matrixbildenden Materials durchgeführt wird, entstehen kernhaltige Kapseln, d. h. Kapseln mit einem Matrixkern, der von der semipermeablen Kapselhülle (Membran) vollständig umschlossen wird und in den die wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz und gegebenenfalls der weitere Inhaltsstoff eingebettet oder eingelagert ist. Hierdurch wird die Stabilität der Kapseln erhöht.

Die Ausbildung der semipermeablen Kapselhülle (Membran) erfolgt dadurch, daß ein Polyelektrolyt eine Komplexierungsreaktion mit einem entgegengesetzt geladenen Elektrolyten oder Polyelektrolyten oder mit einem entgegengesetzt geladen Tensid oder mit einem Gemisch aus gleich- und entgegengesetzt geladenen Elektrolyten, Polyelektrolyten oder Tensiden eingeht.

Erfindungsgemäß geeignete Tenside sind alle an sich bekannten anionischen oder kationischen Tenside, sofern sie mit dem Polyelektrolyten einen stabilen Komplex bilden und insbesondere mit dem auf diese Weise gebildeten Kapselhüllenmaterial kompatibel sind, insbesondere dieses nicht auflösen.

Erfindungsgemäß geeignete Polyelektrolyte können synthetische und natürliche Polyelektrolyte sein.

Erfindungsgemäß geeignete anionische synthetische Polyelektrolyte können insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe von Polyacrylaten und -methacrylaten, Polyvinylsulfaten, Polystyrolsulfonaten und Polyphosphaten.

Erfindungsgemäß geeignete kationische synthetische Polyelektrolyte können insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe von Poly-(N,N,N-trialkylammoniumalkylacrylat)-kationen, Poly-(N-alkylpyridinium)-kationen, Kationen linearer Polyethylenimine, Kationen aliphatischer Ionene und Poly-(dimethyldiallyl)-ammonium-kationen.

Erfindungsgemäß geeignete anionische Polyelektrolyte natürlichen Ursprungs können insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe von Alkali- und Erdalkalicarboxymethylcellulosen, Alkali- und Erdalkalicellulosesulfaten, Alkali- und Erdalkalicelluronaten, Alkali- und Erdalkalicarrageenanen, Alkali- und Erdalkalihyaluronaten, Alkali- und Erdalkaliheparinen, Alkali- und Erdalkalilignosulfonaten sowie Alkali- und Erdalkalipolyribonucleaten.

Erfindungsgemäß geeignete kationische Polyelektrolyte natürlichen Ursprungs können insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe von Chitosanen und Chitosanderivaten wie quaternierten Chitosanen, aminoalkylierten und anschließend quaternierten Cellulosen und Poly-L-lysin.

Erfindungsgemäß geeignete Polyelektrolyte können auch Polyampholyte sein, insbesondere Polyampholyte auf natürlicher Basis, vorzugsweise auf Basis natürlicher Polypeptide.

Insbesondere kann die Ausbildung der semipermeablen Kapselhülle (Membran) durch Komplexierungsreaktion mindestens eines der folgenden Polyelektrolyt-Komplexbildungspaare erfolgen:

- Polyvinylamin / Polyvinylsulfat,
- Polyvinylamin / Dextransulfat,
- Polyethylenimin / Polyvinylsulfat,
- Polyethylenimin / Cellulosesulfat,
- Polyethylenimin / Chitosansulfat,
- Polyethylenimin / Polyacrylsäure oder Polyacrylsäurecopolymer(e),
- Poly(allylaminhydrochlorid) / Dextransulfat,
- Poly-L-lysin / Polyacrylsäure,
- Chitosan / Dextransulfat,
- Chitosan / Cellulosesulfat,
- Chitosan / Chitosansulfat,

- Chitosan / Polyacrylsäure,
- Chitosan / Carboxymethylcellulose,
- Poly-(4-vinylpyridin) / Natriumpolystyrolsulfonat,
- Poly-(4-vinylpyridin) / Cellulosesulfat,
- Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) / Sulfoethylcellulose oder Cellulosesulfat,
- Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) / Dextransulfat,
- Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) / Polyacrylsäure.

Die Ausbildung der semipermeablen Kapselhülle (Membran) kann beispielsweise aber auch durch Komplexierungsreaktion mindestens eines Polyelektrolyten mit mindestens einem Tensid, insbesondere Cellulosesulfat / N-Dodecylpyridiniumchlorid, erfolgen.

Des weiteren kann die Ausbildung der semipermeablen Kapselhülle (Membran) auch durch Komplexierungsreaktion mindestens eines kationischen Polyelektrolyten mit mindestens einem anionischen Schichtsilikat, insbesondere Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid) / Montmorillonit, erfolgen.

Die wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz ist insbesondere derart ausgewählt, daß sie die semipermeable Membran nicht bzw. im wesentlichen nicht passieren kann. Zumindest aber sollte die wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz durch die semipermeable Kapselhülle (Membran) erheblich langsamer, vorzugsweise um mindestens eine Größenordnung langsamer, als Wassermoleküle diffundieren.

Die wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz kann insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe von wasch- und/oder reinigungsaktiven anorganischen und organischen Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Soil-repellent- und Soil-release-Wirkstoffen, Bleichmitteln wie Hypochloriten, wasch- und reinigungsaktiven enzymatischen Systemen und Enzymen wie Amylasen, Cellulasen, Lipasen und Proteasen, Duftstoffen, insbesondere Parfümölen, antimikrobiellen Wirkstoffen, insbesondere antibakteriellen, antiviralen und/oder fungiziden Wirkstoffen, Vergrauungs- und Verfärbungsinhibitoren, Wirksubstanzen

zum Farbschutz, Substanzen und Additiven zur Wäschepflege, Tensiden, insbesondere Tensiden mit Weichspülereigenschaften, sowie pH-Stellmitteln und pH-Puffersubstanzen.

Insbesondere ist die wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz derart ausgewählt, daß sie mit der Kapselhülle kompatibel, vorzugsweise gegenüber dem Kapselhüllenmaterial inert ist. Des weiteren sollte sie auch mit den übrigen Kapselinhaltsstoffen kompatibel sein.

Der gegebenenfalls vorhandene weitere Inhaltsstoff ist insbesondere derart ausgewählt, daß auch er die semipermeable Kapselhülle (Membran) nicht bzw. im wesentlichen nicht passieren kann oder aber zumindest durch die semipermeable Kapselhülle (Membran) erheblich langsamer, vorzugsweise um mindestens eine Größenordnung langsamer, als Wassermoleküle diffundiert. Des weiteren sollte er gegenüber dem Kapselhüllenmaterial inert sein und/ oder vorzugsweise keine tensidischen Eigenschaften aufweisen. Der weitere Inhaltsstoff ist insbesondere derart ausgewählt, daß er unter Verdünnung, insbesondere mit Wasser, einen osmotischen Druck im Kapselinneren aufbaut, der die Kapsel sprengen kann.

Erfindungsgemäß geeignete weitere Inhaltsstoffe können insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe von Alkoholen, Glykolen, insbesondere Polyethylen- und Polypropylenglykolen, ionischen und polaren Verbindungen, anorganischen und organischen Salzen sowie Zuckern aller Art.

Erfindungsgemäß kann - sofern vorhanden - das matrixbildende Material insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe von Pektinen, Agar-Agar, Xanthanen, Guar-Gum, Gelatinen, Gelbildnern, Polyvinylalkoholen (PVAI), Gellan-Gum, Carrageen, Stärkederivaten und Polysacchariden.

Die Reaktionsdauer für das erfindungsgemäße Verfahren kann in weiten Bereichen variieren. Insbesondere verläuft die Komplexierungsreaktion spontan.

Die Temperaturen, bei denen das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, können in weiten Bereichen variieren. Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße

Verfahren bei Temperaturen von 0 bis 100 °C, insbesondere 20 bis 60 °C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, durchgeführt.

Die pH-Werte, bei denen das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, können in weiten Bereichen variieren. Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren bei pH-Werten von 0 bis 10, insbesondere von 1 bis 6, durchgeführt.

Die Drücke, bei denen das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, können in weiten Bereichen variieren. Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren bei reduziertem, erhöhtem oder Normaldruck, vorzugsweise bei Normaldruck, durchgeführt.

Wie zuvor beschrieben, kann die Stabilität der erfindungsgemäßen Kapseln dadurch erhöht werden, daß eine Polymermembran auf einen festen Kern, in dem die Inhaltsstoffe eingebettet sind, aufgebracht wird. Die Membran kann beispielsweise aus einer oder mehreren Schichten von entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten, die aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen zusammengehalten werden, oder anderen (Bio-)Polymeren aufgebaut sein. Die Herstellung mehrschichtiger Hüllen kann beispielsweise durch wiederholtes Eintauchen in Polymerlösungen oder auch durch Methoden wie Sprühtrocknung erfolgen.

Wie zuvor beschrieben, kann - im Fall matrixkernhaltiger Kapseln - der Kern der Kapseln z. B. aus Polyvinylalkoholen, Stärkederivaten, Gelatine etc. bestehen. Darüber hinaus sind aber auch Trägermaterialien aus anderen Polymeren denkbar, die eine Matrix zur Verkapselung von Wirkstoffen ausbilden können. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Matrixbildung wie beispielsweise bei bestimmten Stärken, die durch mehrwertige Ionen physikalisch quervernetzt werden, reversibel ist. Dadurch lassen sich beliebige Stabilitäten einstellen.

Ein wichtiger Aspekt bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Kapseln, die durch osmotische Effekte bei der Anwendung platzen sollen, ist die Tatsache, daß schon bei der Herstellung des Kerns die Konzentrationen der Hilfsstoffe an die

vorherrschenden Konzentrationen in dem späteren Aufbewahrungsmedium angepaßt werden.

Wie zuvor erläutert, erfolgt die Darstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln mit semipermeabler Wandmembran beispielsweise durch Komplexierung eines Polyelektrolyten, wie z. B. Chitosan, mit Vesikeln aus einem komplexem Gemisch kationischer und anionischer, d. h. gleichgeladener und entgegengesetzt geladenen Tenside. Alternativ können beispielsweise auch zwei entgegengesetzt geladene Polyelektrolyten oder aber ein Polyelektrolyt und ein entgegengesetzt geladenes Tensid miteinander komplexiert werden. Dazu können beispielsweise entsprechend konzentrierte Lösungen der Polymere bzw. von Tensid(en) und Polymer insbesondere durch Eintropfen vereinigt werden. Im allgemeinen bilden sich spontan Kapseln, die eine semipermeable Membranhülle aufweisen. Diese Hülle ist im allgemeinen für die Diffusion von Wasser durchlässig, für darin gelöste Inhaltsstoffe jedoch undurchlässig bzw. nur erheblich langsamer, vorzugsweise um mindestens eine Größenordnung langsamer, durch Diffusion passierbar als im Fall von Wassermolekülen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Mikrokapseln. Hierbei handelt es sich insbesondere um Mikrokapseln mit semipermeabler Kapselhülle (Membran), die im Kapselinneren neben Wasser mindestens eine wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz und gegebenenfalls mindestens einen weiteren Inhaltsstoff enthalten, wobei die wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz und gegebenenfalls der weitere Inhaltsstoff in ein matrixbildendes Material eingelagert sein können, wobei die semipermeable Kapselhülle (Membran) einen Polyelektrolytkomplex umfaßt und die Hülle aus mindestens einer Schicht solcher Polyelektrolytkomplexe besteht und die semipermeable Membran gegenüber Wassermolekülen durchlässig ist und gegenüber den verkapselten wasch- und/oder reinigungsaktiven Substanzen und vorzugsweise auch gegenüber dem weiteren Inhaltsstoff und dem matrixbildenden Material undurchlässig bzw. zumindest um mindestens eine Größenordnung langsamer als gegenüber Wassermolekülen passierbar ist, so



daß sich bei Einbringen der Mikrokapseln in eine wäßrige Phase im Kapselinneren ein osmotischer Druck aufbauen kann, der die Kapseln zum Zerplatzen bringt.

Die semipermeable Kapselhülle (Membran) der erfindungsgemäßen Kapseln ist im allgemeinen also durchlässig für Wassermoleküle, aber undurchlässig bzw. – im Vergleich zu Wassermolekülen – zumindest nur erheblich langsamer passierbar für die wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz und vorzugsweise auch undurchlässig bzw. – im Vergleich zu Wassermolekülen – zumindest nur erheblich langsamer passierbar für den gegebenenfalls vorhandenen weiteren Inhaltsstoff und das gegebenenfalls vorhandene Matrixmaterial. Die Bezeichnung "erheblich langsamer" meint vorliegend insbesondere "um mindestens eine Größenordnung langsamer", bezogen auf die Diffusionsgeschwindigkeit, mit der die Moleküle durch die semipermeable Kapselhülle (Membran) diffundieren.

Im allgemeinen weisen die erfindungsgemäßen Mikrokapseln mittlere Durchmesser von 1 bis 5.000  $\mu\text{m}$ , insbesondere 50 bis 3.000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 100 bis 2.000  $\mu\text{m}$  auf.

Der Gehalt an verkapselten Inhaltsstoffen kann - je nach gewünschten Eigenschaften der Kapseln und Eigenschaften der Ausgangsstoffe - in einem weiten Bereich variieren. Durch Bemessung der Mengen der Edukte läßt sich dann der gewünschte Gehalt im Endprodukt (=Kapsel) einstellen.

Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Mikrokapseln 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, der wasch- und/oder reinigungsaktiven Substanz, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapseln.

Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen die Mikrokapseln 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, des weiteren Inhaltsstoffes, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapseln.

Im allgemeinen können die erfindungsgemäßen Mikrokapseln – im Fall von matrixkernhaltigen Kapseln – 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, des matrixbildenden Materials enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapseln.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln besitzen ein breites Anwendungsspektrum. Sie können insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise Flüssigwasch- und -reinigungsmitteln, Weichspülern, Wäschenachbehandlungsmitteln und dergleichen, in Kosmetikprodukten und in Produkten für die Körperpflege verwendet werden. Sie eignen sich als osmosegesteuertes Dosiersystem, insbesondere zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise Flüssigwasch- und -reinigungsmitteln, Weichspülern, Wäschenachbehandlungsmitteln und dergleichen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Flüssigwasch- und -reinigungsmittel, Weichspüler, Wäschenachbehandlungsmittel und dergleichen, welche die erfindungsgemäßen Mikrokapseln enthalten. Dabei kann der Gehalt an den erfindungsgemäßen Mikrokapseln in weiten Grenzen variieren. Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen Mikrokapseln in Mengen von 0,01 bis 30 Gew-%, insbesondere 0,1 bis 20 Gew-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew-%, verwendet, bezogen auf das Wasch- und Reinigungsmittel.

Wie zuvor beschrieben, ist es also möglich, den Effekt eines osmotischen Druckunterschieds als Öffnungsmechanismus der erfindungsgemäßen Kapseln auszunutzen. Ein solcher osmotischer Druck kann z. B. durch unterschiedlich hohe Salzkonzentrationen in der Kapsel und der umgebenden äußeren Phase erzeugt werden, wie sie bei Verdünnungen in der Regel auftreten. Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Kapseln mit membranartiger Umhüllung, die für Salze undurchlässig bzw. zumindest nur erheblich langsamer durchdiffundierbar als für Wassermoleküle ist, für Wassermoleküle jedoch durchlässig gestaltet ist, kann dieser Effekt nutzbar gemacht werden, indem beispielsweise entweder Salz in das Kapselinnere mit eingeschlossen wird oder aber auch die Kapseln ohne Salzeinschluß in eine salzhaltige Lösung gegeben werden.

Sind die erfindungsgemäßen Kapseln mit semipermeabler Membranhülle beispielsweise mit einer Lösung im Kapselinneren mit einem Gehalt von ca. 10 %

NaCl oder mit einer alkoholischen Lösung gefüllt und werden diese Kapseln in ein im wesentlichen salzfreie Umgebung gebracht, etwa durch Verdünnen, so diffundiert Wasser in das Kapselinnere. Dadurch baut sich ein positiver Druckunterschied zwischen dem Kapselinneren und der Umgebung auf, was schließlich dazu führt, daß die Kapsel gesprengt wird. Der weitere Inhalt der Kapsel wird somit freigesetzt.

Gegenüber dem bekannten Stand der Technik weist die vorliegende Erfindung eine Vielzahl von Vorteilen auf:

Die Freisetzung der verkapselten Inhaltsstoffe erfolgt unabhängig von der Temperatur durch einen Verdünnungsschritt. Bei einer Verwendung z. B. in Flüssigwaschmitteln, die in Waschmaschinen eingesetzt werden, kann folglich der Einsatz der erfindungsgemäßen Kapseln bei allen Temperaturprogrammen erfolgen. Eine Einwirkung mechanischer Kräfte ist ebenfalls nicht erforderlich.

Im allgemeinen genügen schon sehr dünne Membranschichten, um die Inhaltsstoffe einzuschließen. Wenn die Inhaltsstoffe zusätzlich in einen (zunächst) festen Matrixkern eingebettet sind, der von der Membran umhüllt wird, wird eine zusätzliche Stabilisierung der erfindungsgemäßen Kapseln erreicht. Die "Maschenweite" bzw. Porengröße der semipermeablen Membran kann unter anderem durch die Wahl der Polymere oder die Anzahl der einzelnen Schichten gezielt eingestellt werden. Die Stabilität der Membran läßt sich zusätzlich durch chemische Quervernetzung erhöhen. Darüber hinaus ist es möglich, bei pH- und/oder temperatursensitiven Polymeren durch die Änderung der äußeren Umgebungsbedingungen die Membranstruktur so zu verändern, daß sich die Permeabilität für einzelne Stoffe selektiv ändert.

Die semipermeable Polymermembran erlaubt auch die Verwendung von solchen Polysacchariden als Trägermatrix (=Matrixkern), welche in einem Medium, was Komplexbildner enthält, ansonsten nicht stabil wären. Durch die semipermeable Schutzhülle wird hier die eingeschlossene Substanz (z. B. ein Waschmittelenzym)

"festgehalten", auch wenn der Matrixkern nachträglich verflüssigt wird. Dies hat den Vorteil, daß keine Rückstände verbleiben.

Des weiteren haben die erfindungsgemäßen Kapselsysteme den Vorteil, daß sie lagerstabil auch in wasserhaltigen Produkten sind, daß sie eine schnelle, leicht induzierbare Freisetzung der Inhaltstoffe bei der Anwendung ermöglichen und daß sie sich nach der Anwendung rückstandslos auflösen bzw. entfernen lassen.

Weitere Ausgestaltungen und Variationen der vorliegenden Erfindung sind für den Fachmann beim Lesen der Beschreibung ohne weiteres erkennbar und realisierbar, ohne daß er dabei den Rahmen der vorliegenden Erfindung verläßt.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulicht, welche die Erfindung jedoch keinesfalls beschränken.

#### **AUSFÜHRUNGSBEISPIELE:**

**Beispiel 1:** Herstellung erfindungsgemäßer Kapseln mit Matrixkern

Eine 0,1 N NaCl-Lösung mit 2 % Pektin wird mit 2 ml Parfümöl sowie mit 5 % Glucose vermischt und mit einer Vertropfungsapparatur (wie z. B. von der Fa. Brace) in ein Fällbad mit 1,5 %  $\text{CaCl}_2$ , das außerdem Chitosan und Zitronensäure enthält, vertropft. Nach einer Aushärtezeit von mindestens 10 Minuten können die entstandenen Kugeln abfiltriert werden.

**Beispiel 2:** Verwendung der Kapseln aus Beispiel 1 in einem Flüssigwaschmittel

In ein gelförmiges Flüssigwaschmittel (Rahmenrezeptur siehe unten) werden 3 % der in Beispiel 1 hergestellten Kapseln eingerührt. Nach einigen Tagen wird der Pektinkern durch die Wechselwirkung der Komplexbildner mit den Calciumionen

aus der Pektinmatrix teilweise rückverflüssigt. Durch die Membran bleibt der reinigungsaktive Inhaltsstoff jedoch in der Kapsel eingeschlossen.

Die Freisetzung des Inhalts geschieht durch Verdünnen des Waschmittels (z. B. um einen Faktor 1:100). In den Kapseln entwickelt sich ein hoher osmotischer Druck, der dazu führt, daß die Membran platzt und der Inhalt freigesetzt wird.

### **Rezepturbeispiel Flüssigwaschmittel**

<b>Bestandteil</b>	<b>Anteil (%)</b>
APG (Alkylpolyglykoside)	1-5
Glycerin	5-10
Fettalkoholethersulfat	2-10
Fettalkoholethoxylat	15-28
Natriumcitrat	0,5-5
NaOH	2-5
Sokalan HP 56	0,1-1
Seife	5-18
Parfüm	0,2-2
Enzyme	0,01-2
Glucose	1-8
Wasser	Rest

**Beispiel 3: Herstellung erfindungsgemäßer Kapseln ohne Matrixkern**

Es wurden Kapseln durch Komplexierung von Polyelektrolyten mit Tensidmischungen mit Salzgehalt, die einen osmotischen Schalteffekt zeigen, gemäß folgender Rezeptur dargestellt:

Eine Lösung von 2 g Chitosan (Hydagen CMF) und 10 g NaCl in 100 ml Wasser wurde mit 2 g Zitronensäure angesäuert und unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde mit Hilfe einer Spritze bei 30 °C tropfenweise zu einer 0,8gew.-%igen Lösung von Texapon K1298 (Natriumlaurylsulfat) und Dehyquart LDB 50 (Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid) (Mischungsverhältnis 74:26) gegeben. Es bildeten sich spontan Kapseln von einigen Millimetern Durchmesser, die abfiltriert werden konnten. Als diese Kapseln in vollentsalztes Wasser überführt wurden, platzten sie innerhalb weniger Minuten und setzten Zitronensäure frei, so daß der pH-Wert der Lösung sank. Die erfindungsgemäßen Kapseln wirken als Osmoseschalter. Entsprechende Kapseln ohne semipermeable Wandmembran weisen den beschriebenen Effekt nicht auf.

Gleichermaßen ist es möglich, Kapseln ohne Salzinhalt herzustellen, die dann bei Überführung in eine Salzlösung (z. B. eine 10gew.-%ige NaCl-Lösung) kontrahieren, d. h. einen inversen Osmoseeffekt zeigen, und auf diese Weise Zitronensäure freisetzen.

**Patentanspruch :**

1. Verfahren zur Herstellung wasch- und/oder reinigungsaktive Substanzen enthaltender Mikrokapseln mit semipermeabler Kapselhülle (Membran), gekennzeichnet durch eine in wäßriger Lösung oder Dispersion durchgeführte in-situ-Komplexierung geeigneter Polyelektrolyte oder Polyelektrolytengemische in Gegenwart
  - mindestens einer wasch- und/oder reinigungsaktiven Substanz,
  - gegebenenfalls mindestens eines weiteren Inhaltsstoffes und
  - gegebenenfalls mindestens eines matrixbildendes Materials,so daß eine die komplexierten Polyelektrolyten(gemische) umfassende semipermeable Kapselhülle (Membran) ausgebildet wird, welche die wasch- und/oder reinigungsaktiven Substanz, den gegebenenfalls vorhandenen weiteren Inhaltsstoff und das gegebenenfalls vorhandene matrixbildende Material vollständig umschließt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Komplexierungsreaktion, gegebenenfalls nach einem Aushärtungsschritt, eine Abtrennung der Mikrokapseln anschließt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Abtrennung der Mikrokapseln mindestens eine weitere semipermeable Membranschicht auf die Kapselhülle aufgebracht wird, wobei das Material, aus dem die weitere Membranschicht besteht, mit dem Kapselhüllenmaterial der inneren Schicht identisch sein kann oder nicht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:
  - Bereitstellung einer ersten Lösung oder Dispersion, die mindestens einen Polyelektrolyten, mindestens eine wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Inhaltsstoff enthält,

- Bereitstellung einer zweiten Lösung oder Dispersion, die mindestens einen entgegengesetzt geladenen Elektrolyten oder Polyelektrolyten oder mindestens ein entgegengesetzt geladenes Tensid oder ein Gemisch gleich- oder entgegengesetzt gelagerter Elektrolyte, Polyelektrolyte oder Tenside enthält,
  - Komplexierung des Polyelektrolyten durch Vereinigen oder Inkontaktbringen der beiden Lösungen oder Suspensionen, insbesondere durch Vertropfen der einen Lösung oder Dispersion in die andere, vorzugsweise durch Vertropfen der ersten Lösung oder Dispersion in die zweite Lösung oder Dispersion, so daß sich eine semipermeable Kapselhülle (Membran) ausbildet, welche die einzuschließenden Inhaltsstoffe vollständig umgibt,
  - gegebenenfalls Aushärtung der auf diese Weise gebildeten Kapselhülle (Membran) und schließlich
  - gegebenenfalls Abtrennung der auf diese Weise erhaltenen Mikrokapseln und
  - gegebenenfalls Aufbringen mindestens einer weiteren semipermeablen Membranschicht aus identischem oder verschiedenem Membranmaterial wie die innerste Kapselhülle, gegebenenfalls gefolgt von einem Abtrennschritt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die erste Lösung oder Dispersion außerdem mindestens ein matrixbildendes Material enthält und die zweite Lösung oder Dispersion gegebenenfalls außerdem mehrwertige Metallionen enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausbildung der semipermeablen Kapselhülle (Membran) dadurch erfolgt, daß ein Polyelektrolyt eine Komplexierungsreaktion mit einem entgegengesetzt geladenen Elektrolyten oder Polyelektrolyten oder mit einem entgegengesetzt geladenen Tensid oder mit einem Gemisch aus gleich- und entgegengesetzt geladenen Elektrolyten, Polyelektrolyten oder Tensiden eingeht.



7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyelektrolyte aus der Gruppe von synthetischen und natürlichen Polyelektrolyten ausgewählt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Polyelektrolyte ein anionischer oder kationischer synthetischer Polyelektrolyt ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der anionische synthetische Polyelektrolyt ausgewählt wird aus der Gruppe von Polyacrylaten und -methacrylaten, Polyvinylsulfaten, Polystyrolsulfonaten und Polyphosphaten.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische synthetische Polyelektrolyt ausgewählt wird aus der Gruppe von Poly-(N,N,N-trialkylamoniumalkylacrylat)-kationen, Poly-(N-alkylpyridinium)-kationen, Kationen linearer Polyethylenimine, Kationen aliphatischer Ionene und Poly-(dimethyldiallyl)-ammonium-kationen.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Polyelektrolyte ein anionischer oder kationischer natürlicher Polyelektrolyt ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der anionische natürliche Polyelektrolyt ausgewählt wird aus der Gruppe von Alkali- und Erdalkalicarboxymethylcellulosen, Alkali- und Erdalkalicellulosesulfaten, Alkali- und Erdalkalicelluronaten, Alkali- und Erdalkalicarrageenanen, Alkali- und Erdalkalihyaluronaten, Alkali- und Erdalkaliheparinen, Alkali- und Erdalkalilignosulfonaten sowie Alkali- und Erdalkalipolyribonucleaten.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische natürliche Polyelektrolyt ausgewählt wird aus der Gruppe von Chitosanen und Chitosanderivaten wie quaternierten Chitosanen, aminoalkylierten und anschließend quaternierten Cellulosen und Poly-L-lysin.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Polyelektrolyte ein Polyampholyt ist, insbesondere ein natürlicher Polyampholyt, vorzugsweise auf Basis natürlicher Polypeptide.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausbildung der semipermeablen Kapselhülle (Membran) durch Komplexierungsreaktion mindestens eines der folgenden Polyelektrolyt-Komplexbildungspaare erfolgt:
  - Polyvinylamin / Polyvinylsulfat,
  - Polyvinylamin / Dextransulfat,
  - Polyethylenimin / Polyvinylsulfat,
  - Polyethylenimin / Cellulosesulfat,
  - Polyethylenimin / Chitosansulfat,
  - Polyethylenimin / Polyacrylsäure oder Polyacrylsäurecopolymer(e),
  - Poly(allylaminhydrochlorid) / Dextransulfat,
  - Poly-L-lysin / Polyacrylsäure,
  - Chitosan / Dextransulfat,
  - Chitosan / Cellulosesulfat,
  - Chitosan / Chitosansulfat,
  - Chitosan / Polyacrylsäure,
  - Chitosan / Carboxymethylcellulose,
  - Poly-(4-vinylpyridin) / Natriumpolystyrolsulfonat,
  - Poly-(4-vinylpyridin) / Cellulosesulfat,
  - Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) / Sulfoethylcellulose oder Cellulosesulfat,
  - Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) / Dextransulfat,
  - Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) / Polyacrylsäure.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausbildung der semipermeablen Kapselhülle (Membran) durch Komplexierungsreaktion mindestens eines Polyelektrolyten mit mindestens einem Tensid, insbesondere Cellulosesulfat / N-Dodecylpyridiniumchlorid, erfolgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausbildung der semipermeablen Kapselhülle (Membran) durch Komplexierungsreaktion mindestens eines kationischen Polyelektrolyten mit mindestens einem anionischen Schichtsilikat, insbesondere Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid) / Montmorillonit, erfolgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz die semipermeable Membran nicht passieren kann oder zumindest durch die semipermeable Membran um mindestens eine Größenordnung langsamer als Wassermoleküle diffundiert.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz ausgewählt wird aus der Gruppe von wasch- und/oder reinigungsaktiven anorganischen und organischen Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Soil-repellent- und Soil-release-Wirkstoffen, Bleichmitteln wie Hypochloriten, wasch- und reinigungsaktiven enzymatischen Systemen und Enzymen wie Amylasen, Cellulasen, Lipasen und Proteasen, Duftstoffen, insbesondere Parfümölen, antimikrobiellen Wirkstoffen, insbesondere antibakteriellen, antiviralen und/oder fungiziden Wirkstoffen, Vergrauungs- und Verfärbungsinhibitoren, Wirksubstanzen zum Farbschutz, Substanzen und Additiven zur Wäschepflege, Tensiden, insbesondere Tensiden mit Weichspülereigenschaften, sowie pH-Stellmitteln und pH-Puffersubstanzen.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz gegenüber dem Kapselhüllenmaterial inert ist.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der weitere Inhaltsstoff die semipermeable Kapselhülle (Membran) nicht passieren kann oder zumindest durch die semipermeable Membran um mindestens eine Größenordnung langsamer als Wassermoleküle diffundiert.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß der weitere Inhaltsstoff gegenüber dem Kapselhüllenmaterial inert ist und vorzugsweise keine tensidischen Eigenschaften aufweist.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der weitere Inhaltsstoff unter Verdünnung, insbesondere mit Wasser, einen osmotischen Druck im Kapselinneren aufbaut.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der weitere Inhaltsstoff insbesondere ausgewählt wird aus der Gruppe von Alkoholen, Glykolen, insbesondere Polyethylen- und Polypropylenglykolen, ionischen und polaren Verbindungen, anorganischen und organischen Salzen sowie Zuckern aller Art.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz und/oder der weitere Inhaltsstoff in ein matrixbildendes Material eingebettet oder eingelagert werden, das von der semipermeablen Kapselhülle (Membran) vollständig umschlossen wird.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das matrixbildende Material ausgewählt wird aus der Gruppe von Pektinen, Agar-Agar, Xanthanen, Guar-Gum, Gelatinen, Gelbildnern, Polyvinylalkoholen (PVAI), Gellan-Gum, Carrageen, Stärkederivaten und Polysacchariden.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß das matrixbildende Material zusätzlich vernetzt wird, insbesondere durch mehrwertige Metallionen wie Erdalkalimetallionen oder aber auch durch Borsäure oder Glutaraldehyd.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die semipermeable Kapselhülle (Membran) durchlässig für Wassermoleküle

ist, undurchlässig oder zumindest um mindestens eine Größenordnung langsamer im Vergleich zu Wassermolekülen durch Diffusion passierbar ist für die wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz und vorzugsweise auch undurchlässig oder zumindest um mindestens eine Größenordnung langsamer im Vergleich zu Wassermolekülen durch Diffusion passierbar ist für den gegebenenfalls vorhandenen weiteren Inhaltsstoff und das gegebenenfalls vorhandene matrixbildende Material.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln mittlere Durchmesser von 1 bis 5.000 µm, insbesondere 50 bis 3.000 µm, vorzugsweise 100 bis 2.000 µm, aufweisen.
30. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexierungsreaktion vorzugsweise spontan verläuft.
31. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei Temperaturen von 0 bis 100 °C, insbesondere 20 bis 60 °C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, durchgeführt wird.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei reduziertem, erhöhtem oder Normaldruck, vorzugsweise bei Normaldruck, durchgeführt wird.
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei pH-Werten von 0 bis 10, insbesondere von 1 bis 6, durchgeführt wird.
34. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, der wasch- und/oder reinigungsaktiven Substanz enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapseln.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, des weiteren Inhaltsstoffes enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapseln.
36. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, des matrixbildenden Materials enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapseln.
37. Mikrokapseln, erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 36.
38. Mikrokapseln mit semipermeabler Kapselhülle (Membran), die im Kapselinneren neben Wasser mindestens eine wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz und gegebenenfalls mindestens einen weiteren Inhaltsstoff enthalten, wobei die wasch- und/oder reinigungsaktive Substanz und gegebenenfalls der weitere Inhaltsstoff in ein matrixbildendes Material eingelagert sein können, dadurch gekennzeichnet, daß die semipermeable Kapselhülle (Membran) einen Polyelektrolytkomplex umfaßt und die Hülle aus mindestens einer Schicht solcher Polyelektrolytkomplexe besteht, wobei die semipermeable Membran gegenüber Wassermolekülen durchlässig ist und gegenüber den verkapselten wasch- und/oder reinigungsaktiven Substanzen und vorzugsweise auch gegenüber dem weiteren Inhaltsstoff und dem matrixbildenden Material undurchlässig oder zumindest um mindestens eine Größenordnung langsamer als gegenüber Wassermolekülen durch Diffusion passierbar ist, so daß sich bei Einbringen der Mikrokapseln in eine wäßrige Phase im Kapselinneren ein osmotischer Druck aufbauen kann, der die Kapseln zum Zerplatzen bringt.
39. Mikrokapseln nach Anspruch 37 oder 38, gekennzeichnet durch einen mittleren Kapseldurchmesser von 1 bis 5.000 µm, insbesondere 50 bis 3.000 µm, vorzugsweise 100 bis 2.000 µm.

40. Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 37 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, der wasch- und/oder reinigungsaktiven Substanz enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapseln.
41. Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 37 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, des weiteren Inhaltsstoffes enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapseln.
42. Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 37 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, des matrixbildenden Materials enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapseln.
43. Verwendung der Mikrokapseln nach den Ansprüchen 37 bis 42 als Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Flüssigwasch- und -reinigungsmitteln, Weichspülern und Wäschenachbehandlungsmitteln, Kosmetikprodukten und Produkten für die Körperpflege.
44. Verwendung der Mikrokapseln nach den Ansprüchen 37 bis 42 als osmosegesteuertes Dosiersystem, insbesondere zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Flüssigwasch- und -reinigungsmitteln, Weichspülern und Wäschenachbehandlungsmitteln.
45. Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Flüssigwasch- und -reinigungsmittel, Weichspüler oder Wäschenachbehandlungsmittel, enthaltend Mikrokapseln nach den Ansprüchen 37 bis 42.
46. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 44, enthaltend Mikrokapseln nach den Ansprüchen 37 bis 42 in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, insb. sondere 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/14782

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 24177 A (ALLIED COLLOIDS LTD ;NOVONORDISK AS (DK); LYKKE MAD S (DK); MISTRY) 10 July 1997 (1997-07-10)  page 12, line 35 -page 13, line 10; claim 1; examples 1,2	1,2,4,5, 7-9, 18-25, 28,29, 31-46
X	WO 91 15196 A (ALZA CORP) 17 October 1991 (1991-10-17) cited in the application	37,38, 43-46
A	claims 10-12	1-37, 39-42
A	WO 99 02252 A (NORSK HYDRO AS) 21 January 1999 (1999-01-21) cited in the application claims 1-32	1-46
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 2002

Date of mailing of the international search report

20/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richards, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/14782

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 690 682 A (LIM FRANKLIN) 1 September 1987 (1987-09-01) cited in the application column 2, line 31 - line 37 claims 1-16 ---	1-46
A	EP 0 653 485 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 17 May 1995 (1995-05-17) claims 1-9 ---	1-46
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 391 (C-537), 18 October 1988 (1988-10-18) & JP 63 137746 A (LION CORP), 9 June 1988 (1988-06-09) abstract -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/14782

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9724177	A	10-07-1997	AT 206073 T	15-10-2001
			AU 1203697 A	28-07-1997
			DE 69615582 D1	31-10-2001
			DK 873183 T3	21-01-2002
			EP 0873183 A1	28-10-1998
			ES 2164935 T3	01-03-2002
			WO 9724177 A1	10-07-1997
			JP 2000503051 T	14-03-2000
			US 6242405 B1	05-06-2001
			ZA 9610880 A	23-12-1997
			AT 216913 T	15-05-2002
			AU 716712 B2	02-03-2000
			AU 1203897 A	28-07-1997
			BR 9612314 A	13-07-1999
			CA 2239148 A1	10-07-1997
			CN 1208365 A	17-02-1999
			DE 69621045 D1	06-06-2002
			EP 0876205 A1	11-11-1998
			WO 9724179 A1	10-07-1997
			JP 2000503052 T	14-03-2000
			NO 982999 A	26-08-1998
			US 6359031 B1	19-03-2002
			US 6225372 B1	01-05-2001
WO 9115196	A	17-10-1991	US 5324280 A	28-06-1994
			AT 116543 T	15-01-1995
			AU 645315 B2	13-01-1994
			AU 7673791 A	30-10-1991
			CA 2039456 A1	03-10-1991
			DE 69106501 D1	16-02-1995
			DE 69106501 T2	11-05-1995
			DK 523172 T3	10-07-1995
			EP 0523172 A1	20-01-1993
			ES 2075444 T3	01-10-1995
			FI 924419 A	01-10-1992
			IE 911040 A1	09-10-1991
			JP 2927956 B2	28-07-1999
			JP 7502252 T	09-03-1995
			KR 176724 B1	20-03-1999
			NO 923756 A	02-12-1992
			NZ 237642 A	27-07-1993
			PT 97203 A ,B	31-12-1991
			WO 9115196 A1	17-10-1991
			US 5413572 A	09-05-1995
			ZA 9102380 A	29-01-1992
WO 9902252	A	21-01-1999	GB 2327074 A	13-01-1999
			EP 1009524 A1	21-06-2000
			JP 2002511796 T	16-04-2002
			WO 9902252 A1	21-01-1999
			US 6165503 A	26-12-2000
US 4690682	A	01-09-1987	AT 54412 T	15-07-1990
			AU 567155 B2	12-11-1987
			AU 2643084 A	18-10-1984
			CA 1230054 A1	08-12-1987
			DE 3482672 D1	16-08-1990
			DK 193884 A	16-10-1984

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter national Application No

PCT/EP 01/14782

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4690682	A	EP 0126537 A2	28-11-1984
		IL 71462 A	31-03-1988
		JP 1772201 C	14-07-1993
		JP 4048494 B	06-08-1992
		JP 59206041 A	21-11-1984
		US 4789516 A	06-12-1988
EP 0653485	A 17-05-1995	US 5434069 A	18-07-1995
		US 5441660 A	15-08-1995
		BR 9404433 A	20-06-1995
		DE 69424506 D1	21-06-2000
		DE 69424506 T2	14-09-2000
		EP 0653485 A1	17-05-1995
		ES 2147217 T3	01-09-2000
		ZA 9408975 A	13-05-1996
JP 63137746	A 09-06-1988	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14782

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C11D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 24177 A (ALLIED COLLOIDS LTD ;NOVONORDISK AS (DK); LYKKE MAD S (DK); MISTRY) 10. Juli 1997 (1997-07-10)  Seite 12, Zeile 35 -Seite 13, Zeile 10; Anspruch 1; Beispiele 1,2 ---	1,2,4,5, 7-9, 18-25, 28,29, 31-46
X	WO 91 15196 A (ALZA CORP) 17. Oktober 1991 (1991-10-17) in der Anmeldung erwähnt	37, 38, 43-46
A	Ansprüche 10-12 ---	1-37, 39-42
A	WO 99 02252 A (NORSK HYDRO AS) 21. Januar 1999 (1999-01-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-32 ---	1-46
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Juni 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richards, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14782

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 690 682 A (LIM FRANKLIN) 1. September 1987 (1987-09-01) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 31 - Zeile 37 Ansprüche 1-16 ----	1-46
A	EP 0 653 485 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 17. Mai 1995 (1995-05-17) Ansprüche 1-9 ----	1-46
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 391 (C-537), 18. Oktober 1988 (1988-10-18) & JP 63 137746 A (LION CORP), 9. Juni 1988 (1988-06-09) Zusammenfassung -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14782

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9724177 A	10-07-1997	AT 206073 T	15-10-2001
		AU 1203697 A	28-07-1997
		DE 69615582 D1	31-10-2001
		DK 873183 T3	21-01-2002
		EP 0873183 A1	28-10-1998
		ES 2164935 T3	01-03-2002
		WO 9724177 A1	10-07-1997
		JP 2000503051 T	14-03-2000
		US 6242405 B1	05-06-2001
		ZA 9610880 A	23-12-1997
		AT 216913 T	15-05-2002
		AU 716712 B2	02-03-2000
		AU 1203897 A	28-07-1997
		BR 9612314 A	13-07-1999
		CA 2239148 A1	10-07-1997
		CN 1208365 A	17-02-1999
		DE 69621045 D1	06-06-2002
		EP 0876205 A1	11-11-1998
		WO 9724179 A1	10-07-1997
		JP 2000503052 T	14-03-2000
		NO 982999 A	26-08-1998
		US 6359031 B1	19-03-2002
		US 6225372 B1	01-05-2001
WO 9115196 A	17-10-1991	US 5324280 A	28-06-1994
		AT 116543 T	15-01-1995
		AU 645315 B2	13-01-1994
		AU 7673791 A	30-10-1991
		CA 2039456 A1	03-10-1991
		DE 69106501 D1	16-02-1995
		DE 69106501 T2	11-05-1995
		DK 523172 T3	10-07-1995
		EP 0523172 A1	20-01-1993
		ES 2075444 T3	01-10-1995
		FI 924419 A	01-10-1992
		IE 911040 A1	09-10-1991
		JP 2927956 B2	28-07-1999
		JP 7502252 T	09-03-1995
		KR 176724 B1	20-03-1999
		NO 923756 A	02-12-1992
		NZ 237642 A	27-07-1993
		PT 97203 A , B	31-12-1991
		WO 9115196 A1	17-10-1991
		US 5413572 A	09-05-1995
		ZA 9102380 A	29-01-1992
WO 9902252 A	21-01-1999	GB 2327074 A	13-01-1999
		EP 1009524 A1	21-06-2000
		JP 2002511796 T	16-04-2002
		WO 9902252 A1	21-01-1999
		US 6165503 A	26-12-2000
US 4690682 A	01-09-1987	AT 54412 T	15-07-1990
		AU 567155 B2	12-11-1987
		AU 2643084 A	18-10-1984
		CA 1230054 A1	08-12-1987
		DE 3482672 D1	16-08-1990
		DK 193884 A	16-10-1984

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14782

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4690682	A	EP 0126537 A2	28-11-1984
		IL 71462 A	31-03-1988
		JP 1772201 C	14-07-1993
		JP 4048494 B	06-08-1992
		JP 59206041 A	21-11-1984
		US 4789516 A	06-12-1988
EP 0653485	A 17-05-1995	US 5434069 A	18-07-1995
		US 5441660 A	15-08-1995
		BR 9404433 A	20-06-1995
		DE 69424506 D1	21-06-2000
		DE 69424506 T2	14-09-2000
		EP 0653485 A1	17-05-1995
		ES 2147217 T3	01-09-2000
		ZA 9408975 A	13-05-1996
JP 63137746	A 09-06-1988	KEINE	